

Title	11. 高温高压下における液体Bi-BiBr <sub>3</sub> 混合系の物性(京都大学理学部物理第1教室,修士論文アブストラクト(1980年度))
Author(s)	細川, 伸也
Citation	物性研究 (1981), 36(2): 57-58
Issue Date	1981-05-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/90288">http://hdl.handle.net/2433/90288</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

われわれは、リボソーム粒子と、rRNA、リボソーム蛋白質のプロトン滴定曲線を測定し、更にそれぞれに $Mg^{2+}$ イオンが与える影響を、プロトン差滴定で調べた。リボソームはpH6.5～8.5で約150～200個の解離基が滴定される。これはリボソーム蛋白質の滴定量とほぼ等しい。rRNAの滴定曲線は、著しい $Mg^{2+}$ 濃度依存性を示し、塩基性電離、酸性電離ともpK値が下がる。これは $Mg^{2+}$ イオンのリン酸基への配位による電場効果という考えにあう。リボソーム蛋白質は変性剤の塩酸グアニジン存在下でその濃度を変えて滴定した。蛋白質の3次構造が形成される条件ではカルボキシル基のpK値の上昇が見られる。プロトン差滴定でリボソームは $Mg^{2+}$ イオンの添加によってプロトンを放出することが確められ、その量はリボソームRNAの同様な実験から得られる値とほぼ等しい。リボソーム蛋白質のみではこの放出は見られない。この現象を $Mg^{2+}$ イオンの結合による解離基のpKシフトに由来すると解釈するスキームに沿って解析する。

## 11. 高温高压下における液体Bi-BiBr<sub>3</sub>混合系の物性

細 川 伸 也

液体金属-塩混合系はその濃度により金属的な性質を示す状態からイオンの性質を示す状態へと転移する。この金属から非金属への転移の様相と機構を明らかにすることは興味深い。本研究では比較的低融点を持つ液体Bi-BiBr<sub>3</sub>混合系を対象として、特にBi濃度が0～40mole%のBiBr<sub>3</sub>側で、種々の濃度における電気伝導度 $\sigma$ 、帯磁率 $\chi$ 、音速 $v_s$ を1200℃15kbの高温高压領域までの広い密度範囲にわたって測定した。圧力1kb温度1200℃までの測定には圧力媒体としてArガスを用いた内熱型高压容器を使用し、圧力4～15kb温度600℃までの測定にはピストン・シリンダー装置を用いた。

BiBr<sub>3</sub>の $\sigma$ の温度圧力変化は主として体積 $V$ 、電荷易動度 $\mu$ 、イオン化率 $\alpha$ の変化によって支配される。温度の上昇によって最初 $\sigma$ は増加するが、さらに高温では逆に減少し、イオン性液体から分子性液体へと遷移する。加圧により、またBi濃度の増加により、その遷移温度は高温側へ移行する。モル電気伝導度 $\Lambda_m$ は低温高压下では主として $\mu$ の変化により、また高温低压下では主として $\alpha$ の変化を反映することがわかった。

Biの添加濃度を増すとイオン伝導に加えて電子による伝導が顕著に現れる。BiBr<sub>3</sub>中にBiを加えると化学反応 $2Bi^0 + Bi^{3+} \rightleftharpoons 3Bi^+$ により $Bi^{3+}$ イオンに加え $Bi^+$ イオンが形成される。Raleighによれば、伝導は $Bi^+$ と近接する $Bi^{3+}$ のイオン間を密度のゆらぎに伴って電子が飛行することによる。種々の温度圧力下で $\sigma$ が測定できたので、音速の測定から得た密度のデー

タを用いて  $\sigma$  を密度の関数として求めた、 $\sigma$  から電子による寄与  $\sigma_e$  を見つめ、電子の飛行頻度  $\nu$  を  $\text{Bi}^+ - \text{Bi}^{3+}$  平均イオン間距離の関数として解析した結果、Raleigh の理論と定性的に良い一致を得た。また帯磁率の濃度変化の結果も、上の機構を支持することがわかった。

<参考> D.O. Raleigh: J. Chem. Phys. 38 (1963) 1677.

## 12. 射影演算子による変数の縮約

水 野 正 彦

時間変化の速い変数と遅い変数とからなる運動方程式において、粗い時間スケールで同等な遅い変数だけの方程式を導くことを「縮約」という。ここでは Ornstein-Uhlenbeck 過程の速度の縮約を射影演算子法によって補正項まで含め扱う。一般に射影演算子法では、特定の関数に射影することをあらかじめ定義しておかなければならないので、近似として変数の縮約を行うときには、どこに射影するかによってまちまちの結果を得るという問題がある。

Ornstein-Uhlenbeck 過程で、射影する速度分布関数として Boltzmann 分布、あるいはポテンシャルの影響を受けた局所平衡分布のどちらが正しい補正項に相当するかを調べた。

1° 射影する速度平均を変えて摂動計算を行うとそれぞれ異った結果を得るが、 $r^{-1}$  の各べきで項を集め直したところ、どこに射影した場合でも同じ結果になり、これは Tituraer (1978), Sancho-San Miguel (1980) らが別の方法で与えたものと一致する。

2° 展開の高次項を計算する場合、一般に non-Markov の効果を正しく入れなければならない。これは展開パラメーターを決定することによって初めて可能になり、射影する速度平均の選び方によらない。

3° 射影する速度の分布関数として、エントロピーを極大にするものを用いれば、摂動の次数を減らすことができる。

4°  $r^{-3}$  までの展開で縮約の結果が Fokker-Planck 型になるのは、 $r$  が定数の場合に限り、 $r$  が  $x$  の関数（空間的に一様でない粘性）の場合には、3回微分の補正が現われる。

## 13. K-ハライドにおける STE のカスケード励起とその緩和

森 信 文

アルカリハライド結晶をバンド間励起すると、固有発光（ $\sigma$ -発光、 $\pi$ -発光）が観測されることはよく知られている。これらの固有発光は励起で生じた STE（自縄自縛励起子）の光